

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 8 日  
Date of Application:

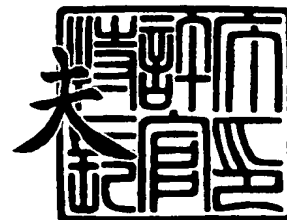
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 1 7 2 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 1 7 2 1 ]

出      願      人                      セイコーエプソン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 EP-0447701

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 27/10

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 ▲濱▼田 泰彰

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 木島 健

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 柄沢 潤一

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 大橋 幸司

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 名取 栄治

【特許出願人】

    【識別番号】 000002369

    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

**【代理人】****【識別番号】** 100090479**【弁理士】****【氏名又は名称】** 井上 一**【電話番号】** 03-5397-0891**【選任した代理人】****【識別番号】** 100090387**【弁理士】****【氏名又は名称】** 布施 行夫**【電話番号】** 03-5397-0891**【選任した代理人】****【識別番号】** 100090398**【弁理士】****【氏名又は名称】** 大淵 美千栄**【電話番号】** 03-5397-0891**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 039491**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9402500**【プルーフの要否】** 要

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** 強誘電体材料、強誘電体膜およびその製造方法、強誘電体キャパシタおよびその製造方法ならびに強誘電体メモリ

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 一般式  $ABO_3$  で表される複合酸化物の原料に、A サイトの欠損を補う A サイト補償成分と、B サイトの欠損を補う B サイト補償成分と、を含む、強誘電体材料。

**【請求項 2】** 請求項 1 において、

前記 A サイト補償成分および前記 B サイト補償成分は、構成元素中に Si または Ge を含む酸化物、または構成元素中に Si および Ge を含む酸化物である、強誘電材料。

**【請求項 3】** 請求項 1 または 2 において、

前記原料として、チタン酸ジルコン酸鉛を含み、  
少なくとも 2 価の状態をとる元素と、少なくとも 3 価の状態をとる元素とが前記 A サイト補償成分として添加されている、強誘電体材料。

**【請求項 4】** 請求項 3 において、

前記 B サイト補償成分としては、少なくとも 5 価の状態をとる元素が添加されている、強誘電体材料。

**【請求項 5】** 請求項 3 または 4 において、

前記少なくとも 3 価の状態をとる元素として、ランタノイド系列の元素が添加されている、強誘電体材料。

**【請求項 6】** 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の強誘電体材料を用いる、強誘電体膜の製造方法。

**【請求項 7】** 請求項 6 において、

前記強誘電体材料を用いて複数の原材料体を積層して、強誘電体材料膜を形成すること、を含む、

第 1 の原材料体の形成と、第 2 の原材料体の形成との間に、該第 1 の原材料体に初期結晶核を形成するための熱処理を行なうこと、を含む、強誘電体膜の製造

方法。

【請求項 8】 請求項 7 において、

前記熱処理は、ラピッドサーマルアニール法により行なわれる、強誘電体膜の製造方法。

【請求項 9】 請求項 7 または 8 において、

前記強誘電体材料膜に熱処理を行ない結晶化させることにより、強誘電体膜を形成する、強誘電体膜の製造方法。

【請求項 10】 基体の上に下部電極、強誘電体膜および上部電極を形成する強誘電体キャパシタの製造方法であって、

請求項 1～5 のいずれかに記載の強誘電体材料を用いて、複数の原材料体を積層して強誘電体材料膜を形成すること、を含み、

第 1 の原材料体の形成と、第 2 の原材料体の形成との間に、該第 1 の原材料体に初期結晶核を形成するための熱処理を行なうこと、を含む、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項 11】 請求項 10 において、

前記熱処理は、ラピッドサーマルアニール法により行なわれる、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項 12】 請求項 10 または 11 において、

前記強誘電体材料膜に熱処理を行ない結晶化させることにより、強誘電体膜を形成する、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項 13】 請求項 10～12 のいずれかに記載の強誘電体キャパシタの製造方法によって製造された、強誘電体キャパシタ。

【請求項 14】 請求項 13 に記載の強誘電体キャパシタを含む、強誘電体メモリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強誘電体材料、強誘電体膜およびその製造方法、強誘電体キャパシタ、強誘電体メモリに関する。

## 【0002】

## 【背景技術】

現在、ICメモリとして強誘電体メモリが提案されている。強誘電体メモリは、強誘電体膜を有し、この強誘電体膜を1対の電極で挟んで構成されており、自発分極によりデータを保持するものである。そのような強誘電体メモリの一つにセルトランジスタを有さず、強誘電体キャパシタのみを用いた単純マトリクス型の強誘電体メモリがある。単純マトリクス型の強誘電体メモリは、非常に簡単な構造を有し、高い集積度を得ることができることから、その開発が期待されている。

## 【0003】

このような単純マトリクス型の強誘電体メモリには、非選択メモリセルに動作電圧の $1/2 \sim 1/3$ の電圧を加えなければならないため、クロストークやディスターブなどの問題がある。このような問題を防ぐには、抗電圧以下では、残留分極をほとんどもたず、抗電圧以上の動作電圧ではなるべく低い電圧で残留分極が飽和するような、角型性の良好な強誘電体膜を適用することが好ましい。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述のような単純マトリクス型の強誘電体メモリに好適に用いることができる角型性が良好なヒステリシス特性を有する強誘電体膜を形成するための強誘電体材料を提供することにある。本発明の他の目的は、角型性が良好なヒステリシス特性を有する強誘電体膜およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、前記強誘電体膜を有する強誘電体キャパシタおよびその製造方法ならびに強誘電体メモリを提供することにある。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

(1) 本発明の強誘電体材料は、一般式 $ABO_3$ で表される複合酸化物の原料に、Aサイトの欠損を補うAサイト補償成分と、Bサイトの欠損を補うBサイト補償成分と、を含む。

## 【0006】

本発明の強誘電体材料によれば、Aサイト補償成分と、Bサイト補償成分とが共に含まれている。そのため、結晶化などの熱処理において構成成分が蒸発することなどにより生じる欠損を補うための成分がAサイトおよびBサイトの双方に添加されている。その結果、本発明の強誘電体材料を用いて強誘電体膜を形成することで、良好な結晶状態を有する強誘電体膜を製造することができる。

【0007】

本発明は、さらに、下記の態様をとることができる。

【0008】

(A) 本発明の強誘電体材料において、前記Aサイト補償成分および前記Bサイト補償成分は、構成元素中にSiまたはGeを含む酸化物、または構成元素中にSiおよびGeを含む酸化物であることができる。この態様によれば、複合酸化物の結晶化過程において、複合酸化物の一部の構成元素がSiまたはGeを含む酸化物またはSiおよびGeを含む酸化物の構成元素と置換して結晶化温度を低下させることができる。また、他の利点としては、通常、強誘電体膜の構成成分の欠損を十分に補うことができるだけの補償成分を添加すると、結晶化の温度が高くなってしまいが、本態様によれば、低温化で結晶できるために、十分な量の補償成分を添加できる。その結果、より良好な結晶構造を有する強誘電体膜を形成する強誘電体材料を提供することができる。

【0009】

(B) 本発明の強誘電体材料において、前記原料として、チタン酸ジルコン酸鉛を含み、

少なくとも2価の状態をとる元素と、少なくとも3価の状態をとる元素と、が前記Aサイト補償成分として添加されていることができる。この態様によれば、チタン酸ジルコン酸鉛において、Aサイトの鉛の欠損を補償することができる。さらに、2価の元素は、Aサイトの欠損（鉛の欠損）を補償する役割と同時に、強誘電体膜の表面を平坦化することにも寄与するため、電極との界面が良好な強誘電体膜を形成できる強誘電体材料を提供することができる。

【0010】

(C) 本発明の強誘電体材料において、前記Bサイト補償成分としては、少な

くとも 5 価の状態をとる元素が添加されていることができる。

【0011】

(D) 本発明の強誘電体材料において、前記少なくとも 3 価の状態をとる元素として、ランタノイド系列の元素が添加されていることができる。

【0012】

(2) 本発明の強誘電体膜の製造方法は、上述の強誘電体材料を用いて複数の原材料体を積層し、強誘電体材料膜を形成すること、を含み、

第 1 の原材料体の形成と、第 2 の原材料体の形成との間に、該第 1 の原材料体に初期結晶核を形成するための熱処理を行なうこと、を含む。

【0013】

本発明の強誘電体膜の製造方法によれば、第 1 の原材料体を形成し、該第 1 の原材料体に初期結晶核を形成するための熱処理を行なった後に、第 2 の原材料体の形成を行ない、強誘電体材料膜が形成される。そのため、複数の原材料体が積層された強誘電体材料膜に一括して初期結晶核の成長を行なう場合と比して、下層の原材料体にも良好に初期結晶核を形成することができる。その結果、後の熱処理で良好に結晶成長させることができ、良好な結晶構造を有する強誘電体膜を製造することができる。

【0014】

本発明は、さらに、下記の態様をとることができる。

【0015】

(A) 本発明の強誘電体膜の製造方法において、前記熱処理は、ラピッドサーマルアニール法により行なわれることができる。この態様によれば、数十℃/秒以上の急速加熱を行うラピッドサーマルアニール法を用いて熱処理を行うことで、結晶の配向性が高い強誘電体膜を得ることができる。

(B) 本発明の強誘電体膜の製造方法において、前記強誘電体材料膜に熱処理を行ない結晶化させることにより、強誘電体膜を形成することができる。

【0016】

(3) 本発明の強誘電体キャパシタの製造方法は、基体の上に下部電極、強誘電体膜および上部電極を形成する強誘電体キャパシタの製造方法であって、



上述の強誘電体材料を用いて、複数の原材料体を積層して強誘電体材料膜を形成すること、を含み、

第1の原材料体の形成と、第2の原材料体の形成との間に、該第1の原材料体に初期結晶核を形成するための熱処理を行なうこと、を含む。

【0017】

本発明によれば、強誘電体膜の形成において、第1の原材料体を形成し、該第1の原材料体に初期結晶核を形成するための熱処理を行なった後に、第2の原材料体の形成が行なわれ、強誘電体材料膜が形成される。そのため、複数の原材料体が積層された強誘電体材料膜に一括して初期結晶核の成長を行なう場合と比して、下層の原材料体にも良好に初期結晶核を形成することができる。その結果、後の熱処理で良好に結晶成長した強誘電体膜を有する強誘電体キャパシタを製造することができる。

【0018】

本発明は、さらに、下記の態様をとることができる。

【0019】

(A) 本発明の強誘電体キャパシタの製造方法において、前記熱処理は、ラピッドサーマルアニール法により行なわれることができる。この態様によれば、数十℃/秒以上の急速加熱を行うラピッドサーマルアニール法を用いて熱処理を行うことで、結晶の配向性が高い強誘電体膜を得ることができる。

(B) 本発明の強誘電体キャパシタの製造方法において、前記強誘電体材料膜に熱処理を行ない結晶化させることにより、強誘電体膜を形成することができる。

【0020】

(4) 本発明の強誘電体キャパシタは、上述の強誘電体キャパシタの製造方法によって製造されたものである。そのため、良好な特性を有する強誘電体キャパシタを提供することができる。

【0021】

(5) 本発明の強誘電体メモリは、上述の強誘電体キャパシタを含むものである。そのため、信頼性の高い強誘電体メモリを提供することができる。

## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態の一例について説明する。

## 【0023】

## 1. 強誘電体材料

本実施の形態にかかる強誘電体材料は、ABO系酸化物からなる原料液と、Aサイトの欠損を補うAサイト補償成分と、Bサイトの欠損を補うBサイト補償成分と、を含む。

## 【0024】

Aサイト補償成分とは、本実施の形態にかかる強誘電体材料を用いて強誘電体膜を製造する際にAサイトでの欠陥を補う役割を果たす元素を含むものである。たとえば、ABO系酸化物がチタン酸ジルコン酸鉛である場合、Aサイト補償成分には、少なくとも2価の状態をとり得る元素と、少なくとも3価の状態をとり得る元素とが含まれる。

## 【0025】

Aサイト補償成分のうち3価の状態をとり得る元素は、Aサイトでの欠損たとえば鉛の欠損を補う役割を果たす。このような3価の元素としては、ランタノイド系列の元素を挙げることができ、たとえば、La, Nd, Smなどが用いられる。この3価の元素の添加量は、Aサイトの構成元素に対して1モル%～30モル%の割合で添加されることが好ましく、より好ましくは、1モル%～20モル%である。3価の元素の添加量が1%モルより低い場合、鉛の欠損を補う量として不十分であり、30モル%を超える場合には、材料系のバランスが崩れてしまい安定した結晶状態を得ることができない。

## 【0026】

Aサイト補償成分のうち2価の状態をとり得る元素は、上述の3価の元素と同様にAサイトでの欠損（鉛の欠損）を補う役割を果たし、それと同時に、結晶構造の平面を平滑にする役割を果たす。そのため、強誘電体キャパシタを形成する場合には電極との界面を良好なものとすることができる。このような2価の状態をとる元素としては、具体的には、Ca, Sr, Ba, Beなどが用いられる。この

2 価の元素の添加量は、A サイトの構成元素に対して 1 モル%～30 モル%の割合で添加されていることが好ましい。2 価の元素の添加量が 1 モル%より小さい場合、鉛の欠損を補う役割や、平面を平滑化する役割を十分に果すことができず、30 モル%を超えている場合には、材料系のバランスが崩れてしまい安定した結晶状態を得ることができない。

#### 【0027】

B サイト補償成分は、本実施の形態にかかる強誘電体材料を用いて強誘電体膜を製造する際に B サイトでの欠損を補う役割を果す元素を含むものである。たとえば、ABO 系酸化物がチタン酸ジルコン酸鉛である場合、B サイトの Ti の抜けを補うことができる元素であって、原子半径がチタンの原子半径と近似している元素が挙げられる。具体的には、Ta, Nb などを挙げることができる。このように、B サイトの Ti の欠損を Nb (5 価) が補うことにより、A サイトの Pb が抜けてしまった場合の電荷の補償をする役割を果す。B サイト補償成分は、B サイトの構成元素に対して 1 モル%～30 モル%の割合で添加されてることが好ましい。B サイト構成元素の添加量が 1 モル%より小さい場合、B サイトの欠損を補償する役割を十分に果すことができず、30 モル%を超える場合は、材料系のバランスが崩れてしまい安定した結晶状態を得ることができない。

#### 【0028】

また、A サイト補償成分と B サイト補償成分との添加量の合計は、その添加量は強誘電体膜の全構成元素に対して、5 モル%～40 モル%であることが好ましい。

#### 【0029】

添加量の合計が少なすぎる場合には、本発明の効果である信頼性について、大きな効果が得られない。Pb の量が化学量論組成を大きく割り込む場合、自発分極が小さくなるため信頼性は良くても期待される分極量が取れなくなってしまう。よって、A サイト置換元素の添加量の合計は 30 モル%以下にとどめておく必要がある。これはまた、B サイト補償成分についても同様である。添加元素量が多すぎると、添加元素同士で酸化物を作る可能性があり、その場合、常誘電体層を挟むことになるため特性の劣化につながる。その為、あまり添加しすぎ

るのも逆に良くない。

#### 【0030】

上述のように、本実施の形態にかかる強誘電体材料では、2価の元素および3価の元素のAサイト補償成分と、少なくとも5価の状態をとる元素のBサイト補償成分とが添加されている。そのため、Aサイトでの欠損の補償と、Bサイトでの欠損の補償を同時に図ることができる。その結果、良好な結晶構造を有する強誘電体膜を形成できる強誘電体材料を提供することができる。また、Aサイト補償成分として用いられる2価の元素は、Aサイトの欠損（たとえば、鉛の欠損）を補償する役割と同時に、強誘電体膜の表面を平坦化することにも寄与するため、電極との界面が良好な強誘電体膜を形成できる強誘電体材料を提供することができる。

#### 【0031】

また、Aサイト補償成分およびBサイト補償成分は、構成元素中にSiまたはGeを含む酸化物、または構成元素中にSiおよびGeを含む酸化物として添加することが好ましい。上述のようなSiまたはGeを含む酸化物またははSiおよびGeを含む酸化物の例としては、Aサイト補償成分であれば、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{SrSiO}_3$ 、 $\text{BaSiO}_3$ 、 $\text{BeSiO}_3$ 、 $\text{CaGeO}_3$ 、 $\text{SrGeO}_3$ 、 $\text{LaGe}_2\text{O}_5$ などを挙げるができる。また、Bサイト補償成分としては、 $\text{TaSiO}_4$ 、 $\text{NbSiO}_4$ などを挙げるができる。

#### 【0032】

この態様のように、構成元素中にSiまたはGeを含む酸化物または構成元素中にSiおよびGeを含む酸化物を含む強誘電体材料を用いることにより、強誘電体膜を製造する際に、低温での結晶化を行なうことができる。また、上述のようなAサイト補償成分やBサイト補償成分が従来の方法により添加された原料を用いて強誘電体膜を形成する場合、欠損を補うのに必要な量を添加すると結晶化温度が高くなってしまふ。しかし、本実施の形態によれば、SiまたはGeの複合酸化物等として添加しているため、補償成分の添加量を欠損を補うに十分な量を添加した場合でも低温での結晶化を行なうことができる。そのため、欠損を補うのに十分な量の補償成分を含むことができ、良好な結晶構造を有する強誘電体

膜を形成することができる強誘電体材料を提供することができる。

### 【0033】

#### 2. 強誘電体キャパシタの製造方法

次に、本実施の形態にかかる強誘電体材料を用いて強誘電体キャパシタを製造する工程について図1を参照しながら説明する。

### 【0034】

(1) まず、図1(A)に示すように、基体10の上に下部電極20を形成する。下部電極20は、例えば、Pt、Ir、Al、Au、Ag、Ru、Sr等の金属や、酸化物導電体(例えば、 $\text{IrO}_x$ 等)や、窒化物導電体(例えば、TiN等)などを材料としてスパッタ法を用いて形成することができる。また、下部電極20は、単層膜でもよいし、積層した多層膜でもよい。

### 【0035】

(2) 次に、図1(B)に示すように、下部電極20の上に上述の強誘電体材料を用いて強誘電体材料膜30を形成する。強誘電体材料膜30を形成する方法としては、塗布法、LSMCD法を挙げることができる。塗布法としては、例えば、スピコート法、ディッピング法を挙げることができる。この強誘電体材料膜30には、ゾルゲル原料とMOD原料との混合原料を用いることができる。ゾルゲル原料は、MOD原料に比べて、結晶化温度が低く、結晶核の形成速度および結晶成長速度が速い原料を選択することが好ましい。

### 【0036】

また、強誘電体材料膜30の形成を複数回に分けて行なう場合には、次のように行なうことができる。図1(C)に示すように、一層目の原材料体30aを形成し、乾燥および仮焼成する。その後、後述の熱処理で良好に結晶を成長させるための初期結晶核の形成を行なう。結晶核の形成は、たとえば、RTA法などで行なうことができる。ついで、初期核形成が行なわれた原材料体30aの上に、2層目の原材料体30bを形成した後、原材料体30bの結晶核形成を行なう。同様にして、3層目の原材料体30cおよび、4層目の原材料体30dを形成し30a～dが積層されて所望の膜厚の強誘電体材料膜30が得られる。強誘電体材料膜30の形成では、必要に応じて、積層する回数が設定される。

## 【0037】

(3) 次に、図1 (D) に示すように、強誘電体材料膜30を熱処理することにより、強誘電体材料膜30を結晶化させて強誘電体膜40を形成する。熱処理は、たとえば、ラピッドサーマルアニール法などにより行なうことができる。

## 【0038】

(4) 次に、図1 (E) に示すように、強誘電体膜40の上に上部電極50を形成することにより強誘電体キャパシタを得る。この上部電極50の材料や形成方法は、下部電極20と同様のものを適用することができる。

## 【0039】

本発明の強誘電体キャパシタの製造方法によれば、Aサイト補償成分とBサイト補償成分とを共に含む強誘電体材料を用いて強誘電体キャパシタの製造が行なわれる。そのため、良好な結晶状態を有する強誘電体膜を形成することができ、ヒステリシス特性の良好な強誘電体キャパシタを製造することができる。

## 【0040】

また、図1 (C) に示す工程により、強誘電体材料膜30が形成することができる。そのため、下層の原材料体には初期結晶核がより多く形成された強誘電体材料膜30を形成することができる。つまり、強誘電体材料膜30が膜厚方向に対して初期結晶核の濃度勾配を有することとなる。そのため、下層の強誘電体材料膜30中に、後の熱処理で良好に結晶成長させるに十分な初期結晶核が形成されており、強誘電体膜全体が均一に結晶化することができる。その結果、ヒステリシス特性の良好な強誘電体キャパシタを製造することができる。

## 【0041】

なお、本実施の形態に係る強誘電体キャパシタの製造方法では、基体10上に上部電極50までの各層を形成した後に、ポストアニールとして2気圧以上に加圧された状態で強誘電体特性を回復するための熱処理を行うことができる。これにより、強誘電体膜40と上部電極50および下部電極20との界面状態が改善され、強誘電体特性の回復を図ることができる。

## 【0042】

さらに、本実施の形態に係る強誘電体キャパシタの製造方法では、基体10上

に上部電極 50 までの各層を形成した後にエッチング等により強誘電体キャパシタをパターニングし、その後ポストアニールとして 2 気圧以上に加圧された状態で強誘電体特性を回復するための熱処理を行うことができる。これにより、エッチング工程でのプロセスダメージを回復させることができる。

#### 【0043】

なお、これらのポストアニールは、FA（ファーンネス）を用いてゆっくり加熱を行ってもよいし、ラピッドサーマルアニール法を用いて急速加熱を行ってもよい。

#### 【0044】

なお、上述した各種熱処理は、複合酸化物を構成する金属材料の蒸気発生に対して不活性な気体、例えば、窒素、アルゴン、キセノンなどの雰囲気中で行うことができる。かかる雰囲気中で熱処理を行うことにより、複合酸化物を構成する金属材料の蒸気発生を抑止効果がさらに高まる。

#### 【0045】

また、上述した各種熱処理の昇温過程及び降温過程の少なくともいずれか一方において、複数段階の加圧を行うことができる。

#### 【0046】

以下、本実施の形態にかかる製造方法の詳細な実施例について説明する。

#### 【0047】

（実施例）

まず、下部電極として Pt 電極が形成された基体を用意した。次に、強誘電体材料として、PZT（120/20/80）に、A サイト補償成分として 2 価の Ca を A サイトの構成成分に対して 2 モル%と、3 価の La を A サイトの構成成分に対して 1.25 モル%と、B サイト補償成分として、Nb を B サイトの構成成分に対して 1.25 モル%含むものを用いた。スピコート法により、1 層目の原材料体を形成した後、150℃で 2 分、250℃で 5 分の加熱処理を行ない乾燥させた。ついで、RTA 法により 650℃、10 分間の加熱を行ない初期結晶核形成をおこなった。この工程を 4 回繰り返すことにより、膜厚が 200 nm の強誘電体材料膜が形成された。最後に、結晶化のために熱処理を行ない強誘電

体膜が形成された。その後、上部電極として、Pt電極の形成を行ない、本実施例にかかる強誘電体キャパシタが製造された。本実施例にかかる強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を図2に示し、飽和特性の結果を図7に示す。

#### 【0048】

##### (比較例1)

強誘電体材料として、PZT(120/20/80)に補償成分が添加されていないものを用いた。強誘電体キャパシタを製造する工程は、実施例1と同様に行なった。本比較例1にかかる強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を図3に示し、飽和特性の結果を図7に示す。

#### 【0049】

##### (比較例2)

強誘電体材料として、PZT(120/20/80)にAサイト補償成分である2価のCaをAサイトの全構成成分に対して5%含むものを用いた。強誘電体キャパシタを製造する工程は、実施例1と同様に行なった。本比較例2にかかる強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を図4に示し、飽和特性の結果を図7に示す。

#### 【0050】

##### (比較例3)

強誘電体材料として、PZT(120/20/80)にAサイト補償成分である2価のCaをAサイトの全構成成分に対して3.3%と、3価のLaをAサイトの全構成成分に対して1.7%含むものを用いた。強誘電体キャパシタを製造する工程は、実施例1と同様に行なった。本比較例3の強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を図5に示し、飽和特性の結果を図7に示す。

#### 【0051】

##### (比較例4)

強誘電体材料として、PZT(120/20/80)に、Aサイト補償成分として2価のCaをAサイトの全構成成分に対して3.3%と、Bサイト補償成分として、NbをBサイトの全構成成分に対して1.7%含むものを用いた。強誘電体キャシタを製造する工程は、実施例1と同様に行なった。本比較例4にかか



る強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を図6に示し、飽和特性の結果を図7に示す。

#### 【0052】

##### (比較例5)

まず、下部電極としてPt電極が形成された基体を用意した。次に、強誘電体材料として、PZT(120/20/80)に、Aサイト補償成分として2価のCaをAサイトの全構成成分に対して2.5モル%と、3価のLaをAサイトの全構成成分に対して1.25モル%と、Bサイト補償成分として、NbをBサイトの全構成成分に対して1.25モル%含むものを用いた。スピンコート法により強誘電体材料膜を形成することを4回繰り返し行ない、膜厚が約200nmの原材料体を形成した。最後に、結晶化のために熱処理を行ない強誘電体膜が形成された。その後、上部電極として、Pt電極の形成を行ない比較例6にかかる強誘電体キャパシタが形成された。本比較例にかかるヒステリシス特性を図8に示し、飽和特性の結果を図9に示す。

#### 【0053】

##### (比較例6)

強誘電体材料として、PZT(120/20/80)に、Aサイト補償成分として2価のCaをAサイトの全構成成分に対して0.5モル%と、3価のLaをAサイトの全構成成分に対して0.25モル%と、Bサイト補償成分として、NbをBサイトの全構成成分に対して0.25モル%含むものを用いた。このとき、Aサイト補償成分とBサイト補償成分の合計は、PZTに対して1モル%以下であった。強誘電体キャパシタを製造する工程は、実施例1と同様に行なった。本比較例にかかる強誘電体キャパシタの疲労特性の測定結果を実施例の疲労特性の結果と共に図10に示す。

#### 【0054】

##### (評価)

本実施例にかかるヒステリシス特性を示す図1と、比較例1～4にかかるヒステリシス特性を示す図3～6とを比較して明らかなように、本実施例の製造方法により得られた強誘電体キャパシタは、角型性の良いヒステリシス形状が得られ

ることが分かった。また、図7は、実施例と比較例1～4の飽和特性を示すグラフであるが、この図7からも明らかなように、実施例にかかる強誘電体キャパシタは、2V以下の低電圧で飽和し、良好な特性を示すことが確認された。

#### 【0055】

また、図8および9から明らかなように、強誘電体材料膜を形成する工程で、1層目の原材料体の形成と、2層目の原材料体の形成との間に、初期結晶核の形成のための熱処理を行わない場合は、強誘電体膜の特性の劣化が見られることが分かった。これは、強誘電体材料膜に初期結晶核の濃度勾配を形成できず、均一な結晶構造を形成することができないためと考えられる。

#### 【0056】

さらに、図10から明らかなように、Aサイト補償成分およびBサイト補償成分の全ての元素が添加されている場合でも、添加量が少ないと、良好なヒステリシス特性が得られず、良好な特性の強誘電体膜を得るためには、Aサイト補償成分とBサイト補償成分の添加量の合計は、PZT全体に対して5モル%は添加されていることが好ましいことが確認された。

#### 【0057】

### 3. 強誘電体メモリ

#### 3.1 第1の強誘電体メモリ

以下、上述の実施の形態にかかる強誘電体キャパシタを有する強誘電体メモリについて説明する。

#### 【0058】

図11は、第1の強誘電体メモリ1000を模式的に示す断面図である。この強誘電メモリ装置1000は、強誘電体メモリの制御を行うトランジスタ形成領域を有する。このトランジスタ形成領域が第1の実施の形態で述べた基体100に相当する。

#### 【0059】

基体100は、半導体基板10にトランジスタ12を有する。トランジスタ12は、公知の構成を適用でき、薄膜トランジスタ(TFT)、あるいはMOSFETを用いることができる。図示の例ではMOSFETを用いており、トランジ

スタ 12 は、ドレインおよびソース 14、16 と、ゲート電極 18 とを有する。ドレインおよびソースの一方 14 には電極 15 が形成され、ドレインおよびソースの他方 16 にはプラグ電極 26 が形成されている。プラグ電極 26 は、必要に応じてバリア層を介して強誘電体キャパシタ C100 の第 1 電極 20 に接続されている。そして、各メモリセルは、LOCOS あるいはトレンチアイソレーションなどの素子分離領域 17 によって分離されている。トランジスタ 12 などが形成された半導体基板 10 上には、酸化シリコンなどの絶縁物からなる層間絶縁膜 19 が形成されている。

#### 【0060】

以上の構成において、強誘電体キャパシタ C100 より下の構造体が基体 100 であるトランジスタ形成領域を構成している。このトランジスタ形成領域は、具体的には、半導体基板 10 に形成されたトランジスタ 12、電極 15、26、層間絶縁層 19 などを有する構造体からなる。このような基体 100 上に、第 1 の実施の形態の製造方法により製造された強誘電体キャパシタ C100 が形成されている。

#### 【0061】

この強誘電体メモリ 1000 は、DRAMセルと同様に、蓄積容量に情報としての電荷をため込む構造を有する。すなわち、メモリセルは、図 12 および図 13 に示すように、トランジスタと強誘電体キャパシタにより構成される。

#### 【0062】

図 12 は、メモリセルが 1 つのトランジスタ 12 と 1 つの強誘電体キャパシタ C100 とを有する、いわゆる 1T1C セル方式を示す。このメモリセルは、ワード線 WL とビット線 BL との交点に位置し、強誘電体キャパシタ C100 の一端は、ビット線 BL との接続をオン・オフするトランジスタ 12 を介してビット線に接続される。また、強誘電体キャパシタ C100 の他端は、プレート線 PL と接続されている。そして、トランジスタ 12 のゲートはワード線 WL に接続されている。ビット線 BL は、信号電荷を増幅するセンスアンプ 200 に接続されている。

#### 【0063】

以下に、1T1Cセルにおける動作の例を簡単に説明する。

#### 【0064】

読み出し動作においては、ビット線BLを0Vに固定した後、ワード線WLに電圧を印加し、トランジスタ12をオンする。その後、プレート線PLを0Vから電源電圧 $V_{CC}$ 程度まで印加することにより、強誘電体キャパシタC100に記憶した情報に対応した分極電荷量がビット線BLに伝達される。この分極電荷量によって生じた微小電位変化を差動式センスアンプ200で増幅することにより、記憶情報を $V_{CC}$ または0Vの2つの情報として読み出すことができる。

#### 【0065】

書き込み動作においては、ワード線WLに電圧を印加し、トランジスタ12をオン状態にした後、ビット線BL-プレート線PL間に電圧を印加し、強誘電体キャパシタC100の分極状態を変更し決定する。

#### 【0066】

図13は、2つのトランジスタ12と2つの強誘電体キャパシタC100とを有する、いわゆる2T2Cセルを示す図である。この2T2Cセルは、前述した1T1Cセルを2個組み合わせて、相補型の情報を保持する構造を有する。すなわち、2T2Cセルでは、センスアンプ200への2つの差動入力として、相補型にデータを書き込んだ2つのメモリセルから相補信号を入力し、データを検出する。このため、2T2Cセル内の2つの強誘電体キャパシタC100、C100は同じ回数の書き込みが行われるため、強誘電体キャパシタC100の強誘電体膜の劣化状態が等しくなり、安定な動作が可能となる。

#### 【0067】

### 3. 2 第2の強誘電体メモリ

図14および図15は、MISトランジスタ型メモリセルを有する強誘電体メモリ2000を示す。この強誘電体メモリ2000は、ゲート絶縁層13に強誘電体キャパシタC100を直接接続する構造を有する。具体的には、半導体基板10にソースおよびドレイン14、16が形成され、さらに、ゲート絶縁層13上には、フローティングゲート電極（第1電極）20、本発明に係る強誘電体膜40およびゲート電極（第2電極）50が積層された強誘電体キャパシタC10

0が接続されている。強誘電体膜40は、第1の実施の形態の製造方法を適用して形成されたものを用いる。この強誘電体メモリ2000においては、半導体基板10、ソース、ドレイン14、16およびゲート絶縁層13が、第1の実施の形態で述べた基体100に相当する。

#### 【0068】

また、この強誘電体メモリ2000は、図15に示すように、ワード線WLは各セルのゲート電極50に接続され、ドレインはビット線BLに接続されている。この強誘電体メモリにおいては、データの書き込み動作は、選択するセルのワード線WLとウェル（ソース）間に電界を印加することによって行われる。また、読み出し動作は、選択セルに対応するワード線WLを選択し、選択セルのビット線BLに接続したセンスアンプ200によって各トランジスタを流れる電流量を検出することで行われる。

#### 【0069】

### 3. 3 第3の強誘電体メモリ

図16は、第3の強誘電体メモリを模式的に示す図であり、図17は、メモリセルアレイの一部を拡大して示す平面図であり、図18は、図16のA-A線に沿った断面図である。平面図において、( )内の数字は最上層より下の層を示す。

#### 【0070】

この例の強誘電体メモリ3000は、図16に示すように、メモリセル120が単純マトリクス状に配列されたメモリセルアレイ100Aと、メモリセル（強誘電体キャパシタC100）120に対して選択的に情報の書き込みもしくは読み出しを行うための各種回路、例えば、第1信号電極（第1電極）20を選択的に制御するための第1駆動回路150と、第2信号電極（第2電極）50を選択的に制御するための第2駆動回路152と、センスアンプなどの信号検出回路（図示せず）とを含む。

#### 【0071】

メモリセルアレイ100Aは、行選択のための第1信号電極（ワード線）20と、列選択のための第2信号電極（ビット線）50とが直交するように配列され

ている。すなわち、X方向に沿って第1信号電極20が所定ピッチで配列され、X方向と直交するY方向に沿って第2信号電極50が所定ピッチで配列されている。なお、信号電極は、上記の逆でもよく、第1信号電極がビット線、第2信号電極がワード線でもよい。

#### 【0072】

本実施の形態に係るメモリセルアレイ100Aは、図17および図18に示すように、絶縁性の基体100上に、第1信号電極20、本発明に係る強誘電体膜40および第2信号電極50が積層され、第1信号電極20、第1の実施の形態の製造方法を適用して形成された強誘電体膜40および第2信号電極50によって強誘電体キャパシタ120が構成される。すなわち、第1信号電極20と第2信号電極50との交差領域において、それぞれ強誘電体キャパシタ120からなるメモリセルが構成されている。

#### 【0073】

また、強誘電体膜40と第2信号電極50とからなる積層体の相互には、基体100および第1信号電極20の露出面を覆うように、誘電体層38が形成されている。この誘電体層38は、強誘電体膜40に比べて小さい誘電率を有することが望ましい。このように強誘電体膜40および第2信号電極50からなる積層体の相互間に、強誘電体膜40より誘電率の小さい誘電体層38を介在させることにより、第1、第2信号電極20、50の浮遊容量を小さくすることができる。その結果、強誘電体メモリ3000における書き込みおよび読み出しの動作をより高速に行うことが可能となる。

#### 【0074】

次に、強誘電体メモリ3000における書き込み、読み出し動作の一例について述べる。

#### 【0075】

まず、読み出し動作においては、選択セルのキャパシタに読み出し電圧「 $V_0$ 」が印加される。これは、同時に「0」の書き込み動作を兼ねている。このとき、選択されたビット線を流れる電流またはビット線をハイインピーダンスにしたときの電位をセンスアンプにて読み出す。さらにこのとき、非選択セルのキャパ

シタには、読み出し時のクロストークを防ぐため、所定の電圧が印加される。

【0076】

書き込み動作においては、‘1’の書き込みの場合は、選択セルのキャパシタに「 $-V_0$ 」の電圧が印加される。‘0’の書き込みの場合は、選択セルのキャパシタに、該選択セルの分極を反転させない電圧が印加され、読み出し動作時に書き込まれた‘0’状態を保持する。このとき、非選択セルのキャパシタには、書き込み時のクロストークを防ぐため、所定の電圧が印加される。

【0077】

以上の述べた強誘電体メモリは、結晶構造の良好な強誘電体膜を含む強誘電体キャパシタを有している。そのため、本実施の形態では、信頼性の高い強誘電体メモリを提供することができる。

【0078】

以上、蓄積容量型、MISトランジスタ型および単純マトリクス型の強誘電体メモリの例について述べたが、本発明の強誘電体メモリはこれらに限定されず、他のタイプのメモリトランジスタにも適用できる。なお、本実施の形態の強誘電体キャパシタは、上述の強誘電体メモリの他に、焦電型センサー、バイモルフ型圧電アクチュエーターに適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施の形態にかかる強誘電体キャパシタの製造工程を示す断面図。

【図2】 実施例にかかる強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を示す図。

【図3】 比較例1にかかる強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を示す図。

【図4】 比較例2にかかる強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を示す図。

【図5】 比較例3にかかる強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を示す図。

【図6】 比較例4にかかる強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を示す

図。

【図 7】 実施例および比較例 1～4 の強誘電体キャパシタの分極値を示すグラフ。

【図 8】 比較例 5 にかかる強誘電体キャパシタのヒステリシス特性を示す図。

【図 9】 実施例と比較例 6 にかかる強誘電体キャパシタの疲労特性を示す図。

【図 10】 実施例と比較例 6 にかかる強誘電体キャパシタの疲労特性を示す図。

【図 11】 本実施の形態にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 12】 本実施の形態にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 13】 本実施の形態にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 14】 本実施の形態にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 15】 本実施の形態にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 16】 本実施の形態にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 17】 本実施の形態にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 18】 本実施の形態にかかる強誘電体メモリを示す図。

【符号の説明】

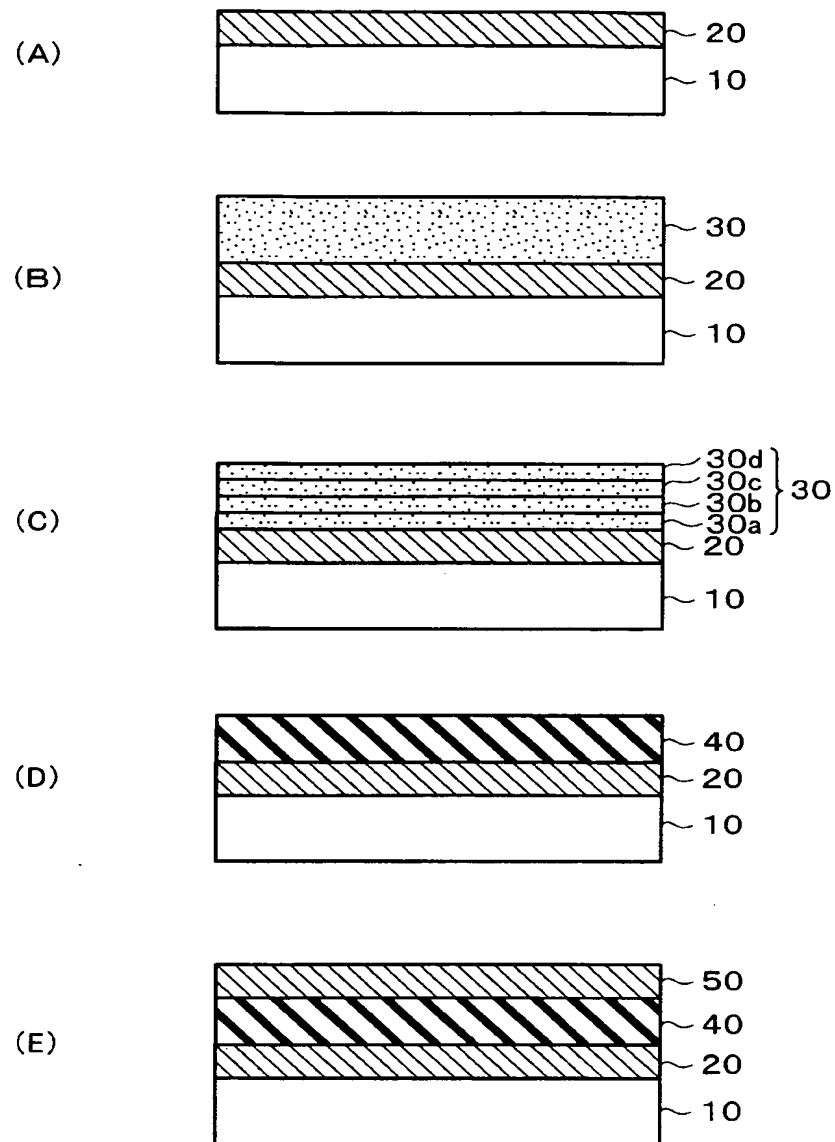
10…基体、 20…下部電極、 30 強誘電体材料膜、 30a, b, c, d…原材料体、 40…強誘電体膜、 50…上部電極



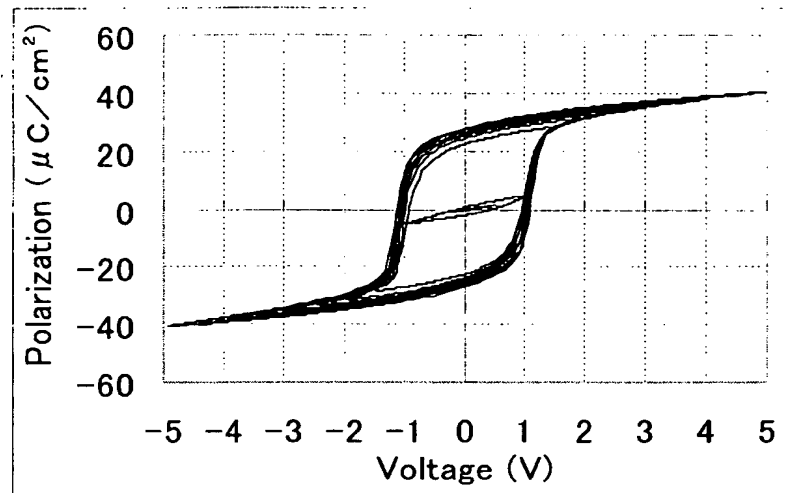
【書類名】

図面

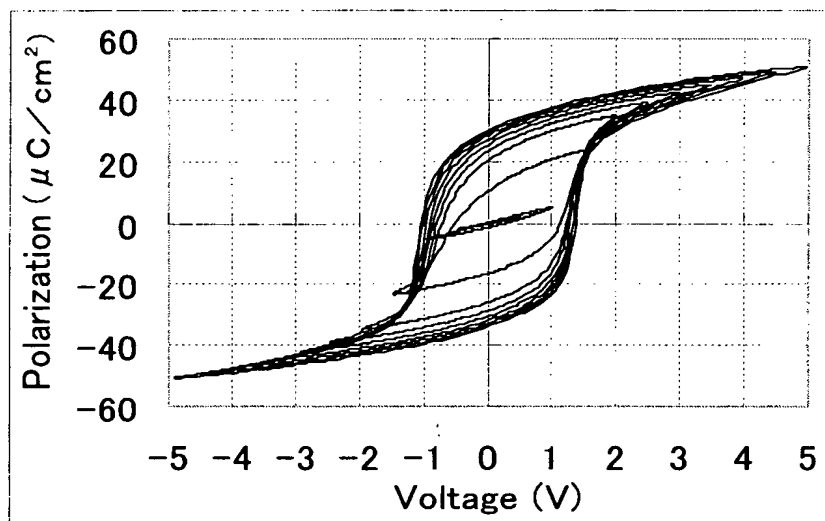
【図 1】



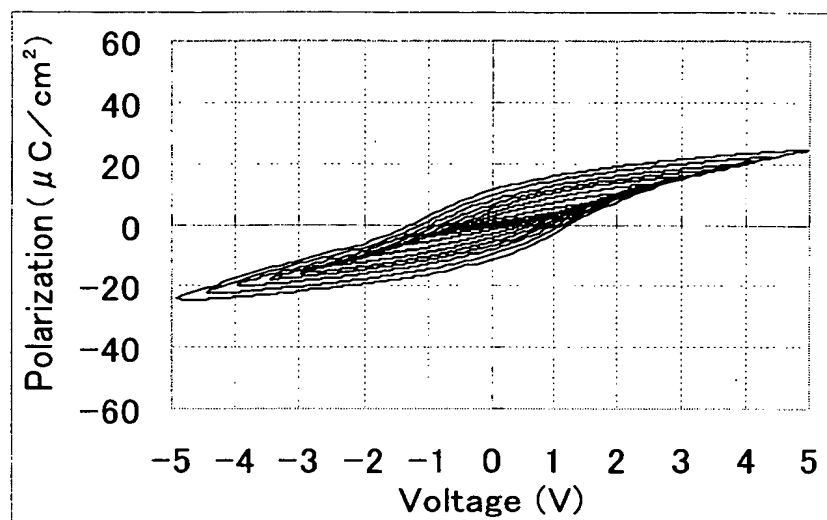
【図 2】



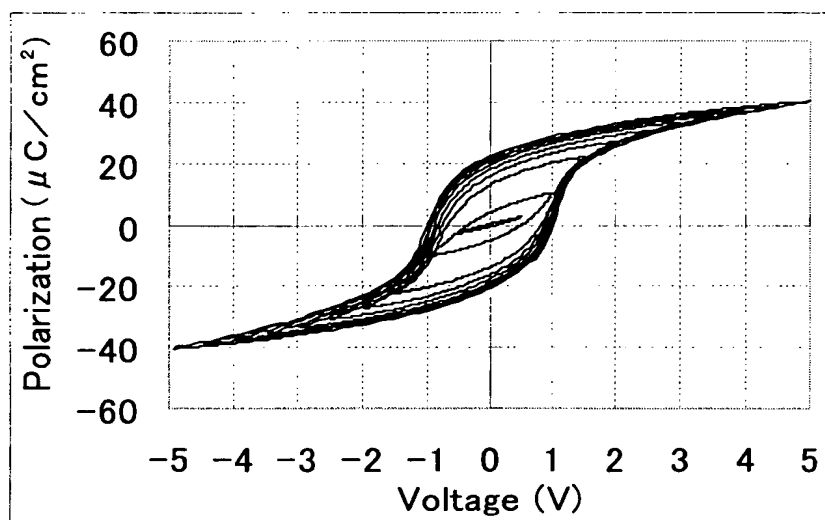
【図 3】



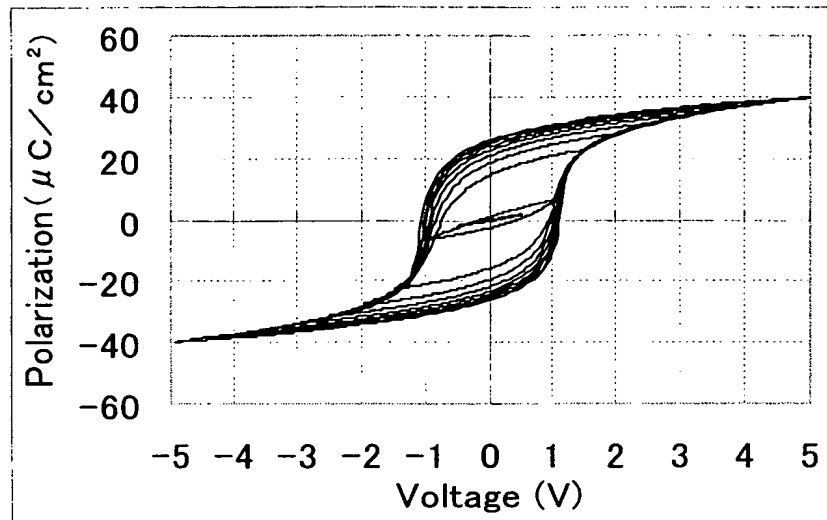
【図 4】



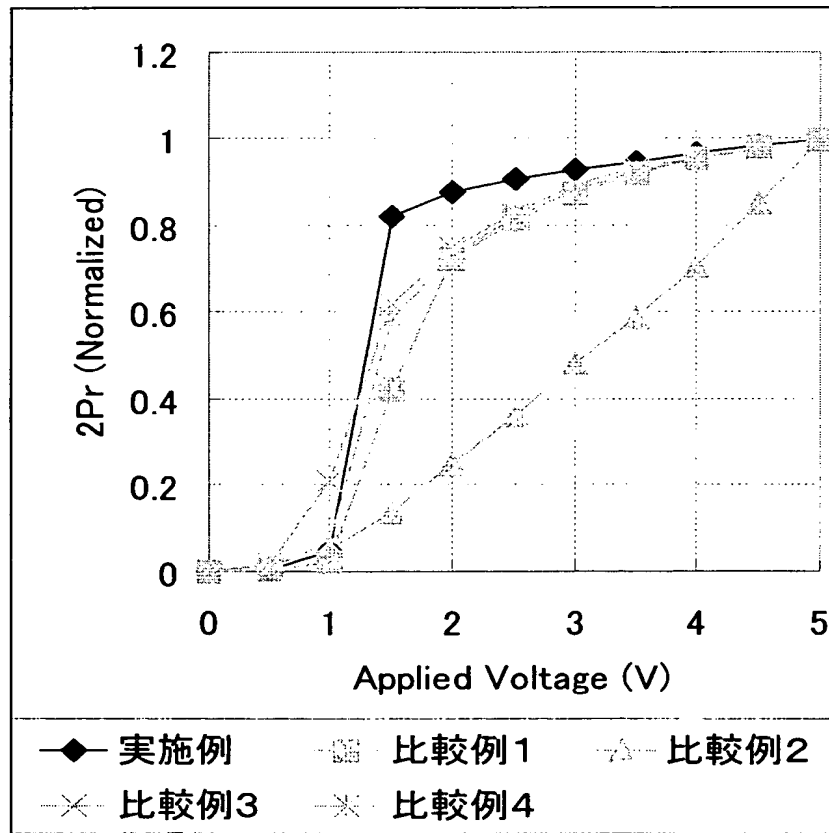
【図 5】



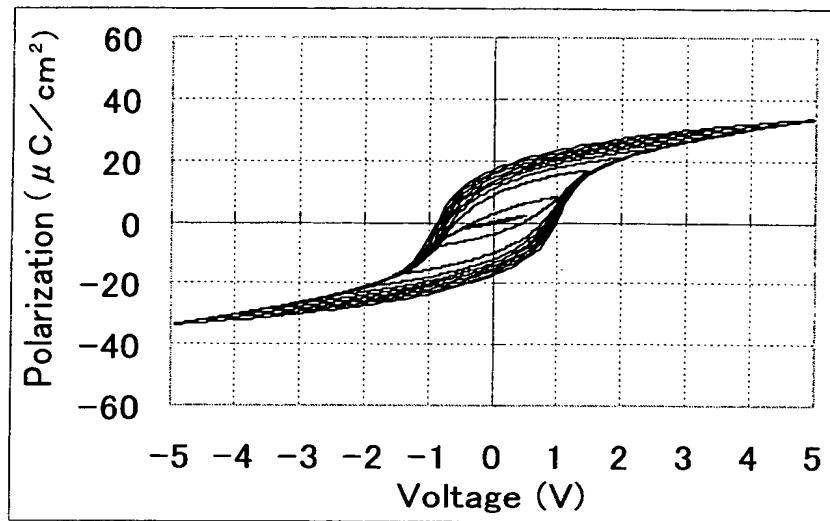
【図 6】



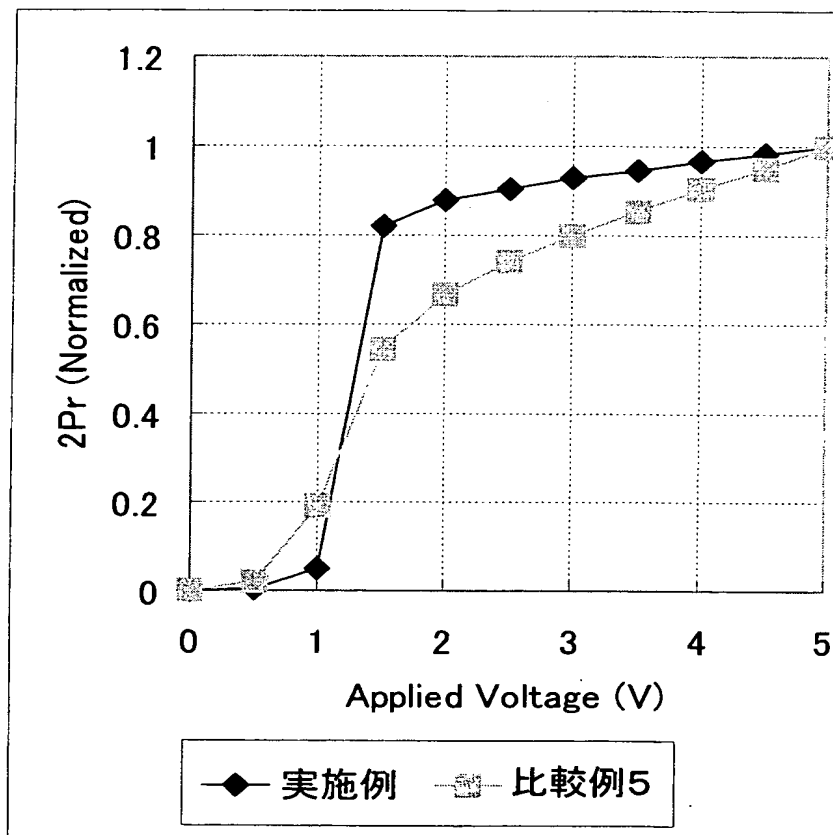
【図 7】



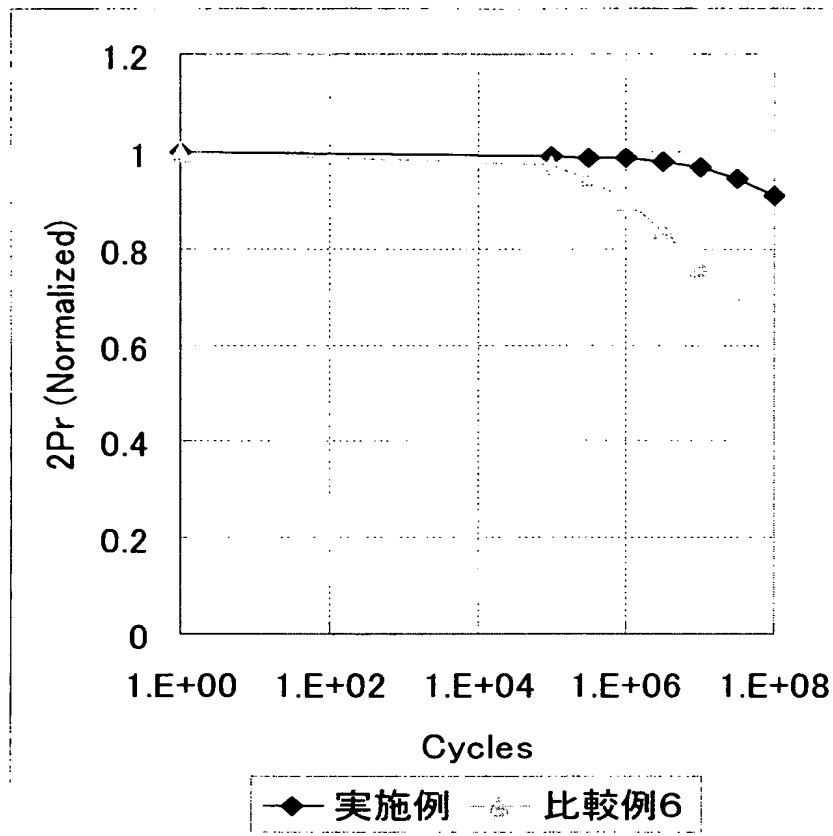
【図 8】



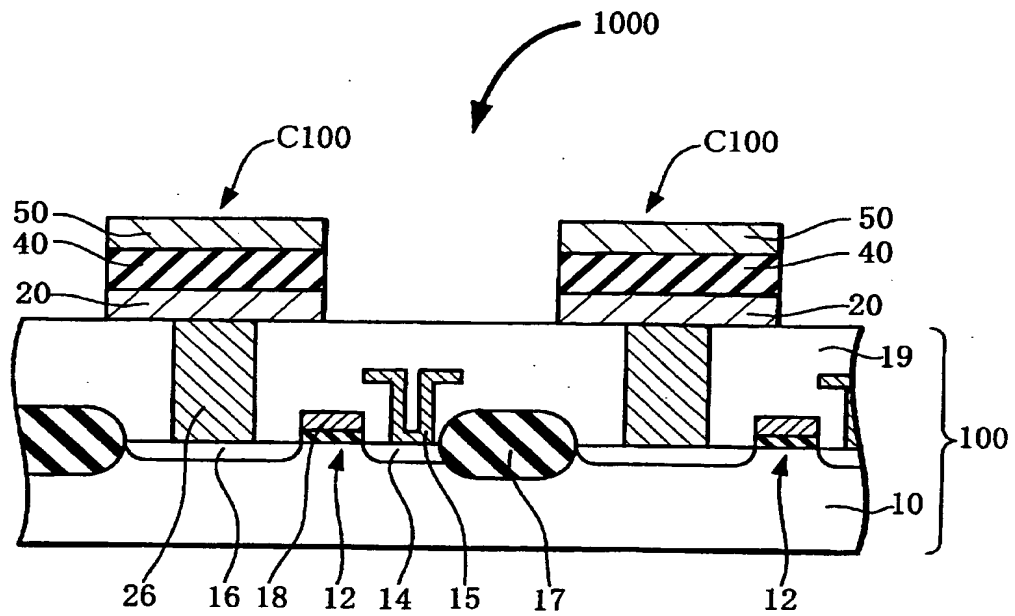
【図 9】



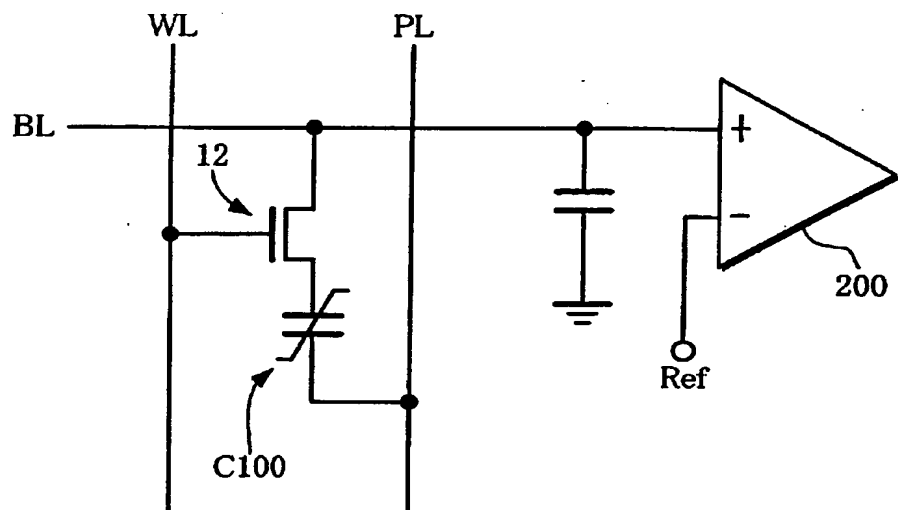
【図 10】



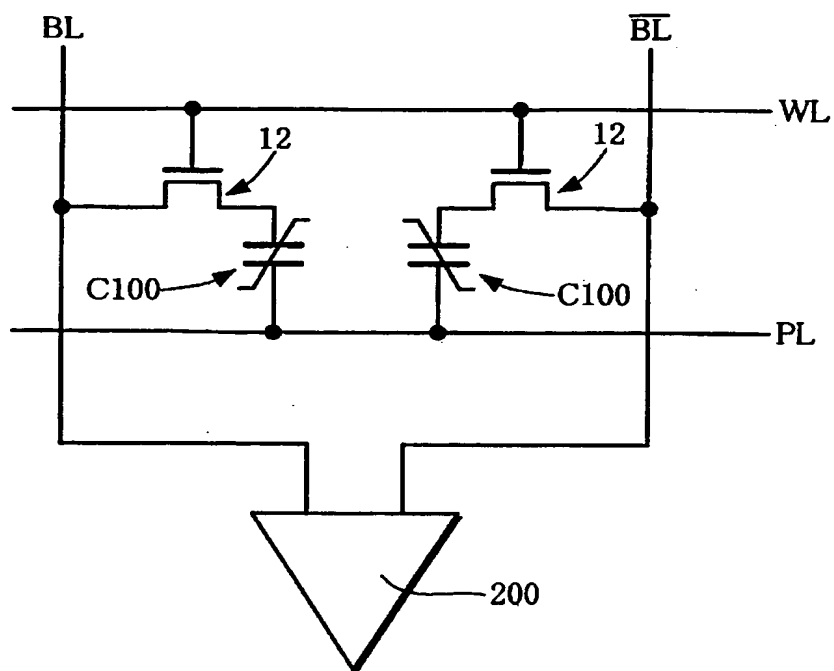
【図 11】



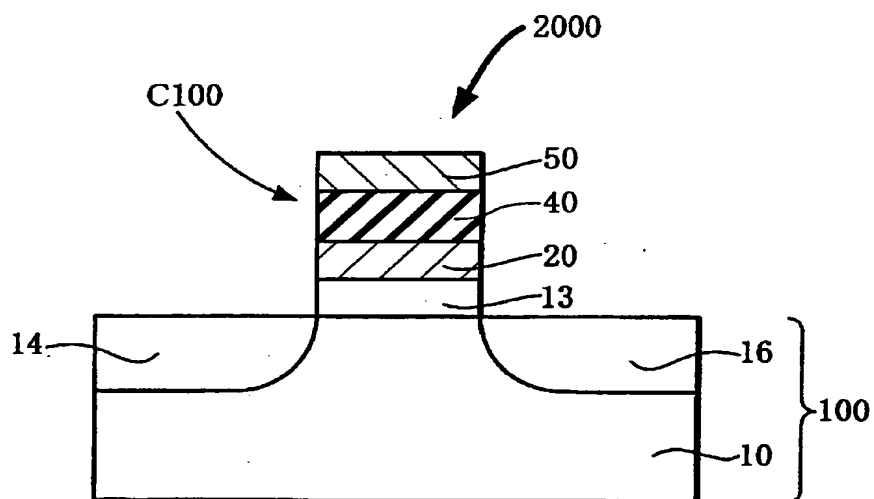
【図 12】



【図 13】

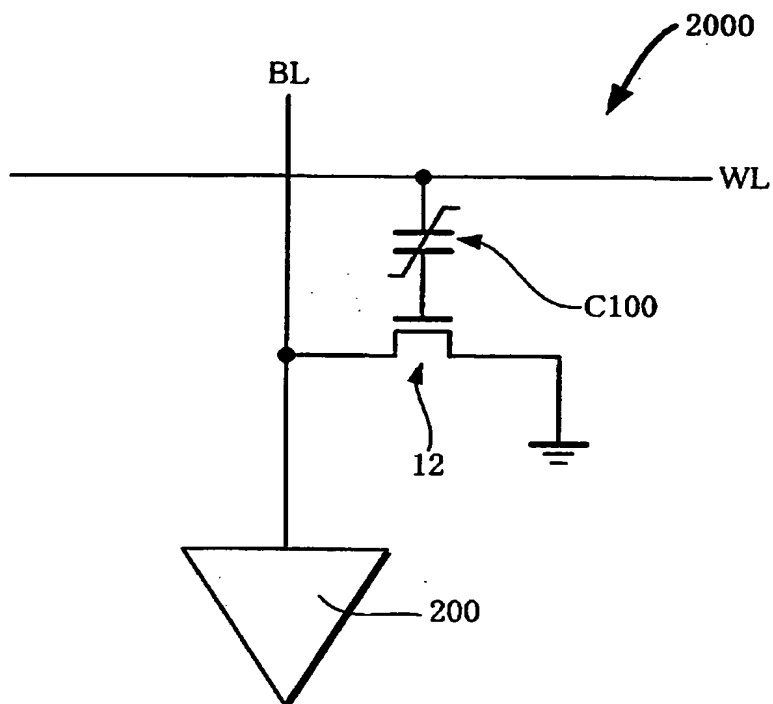


【図 14】

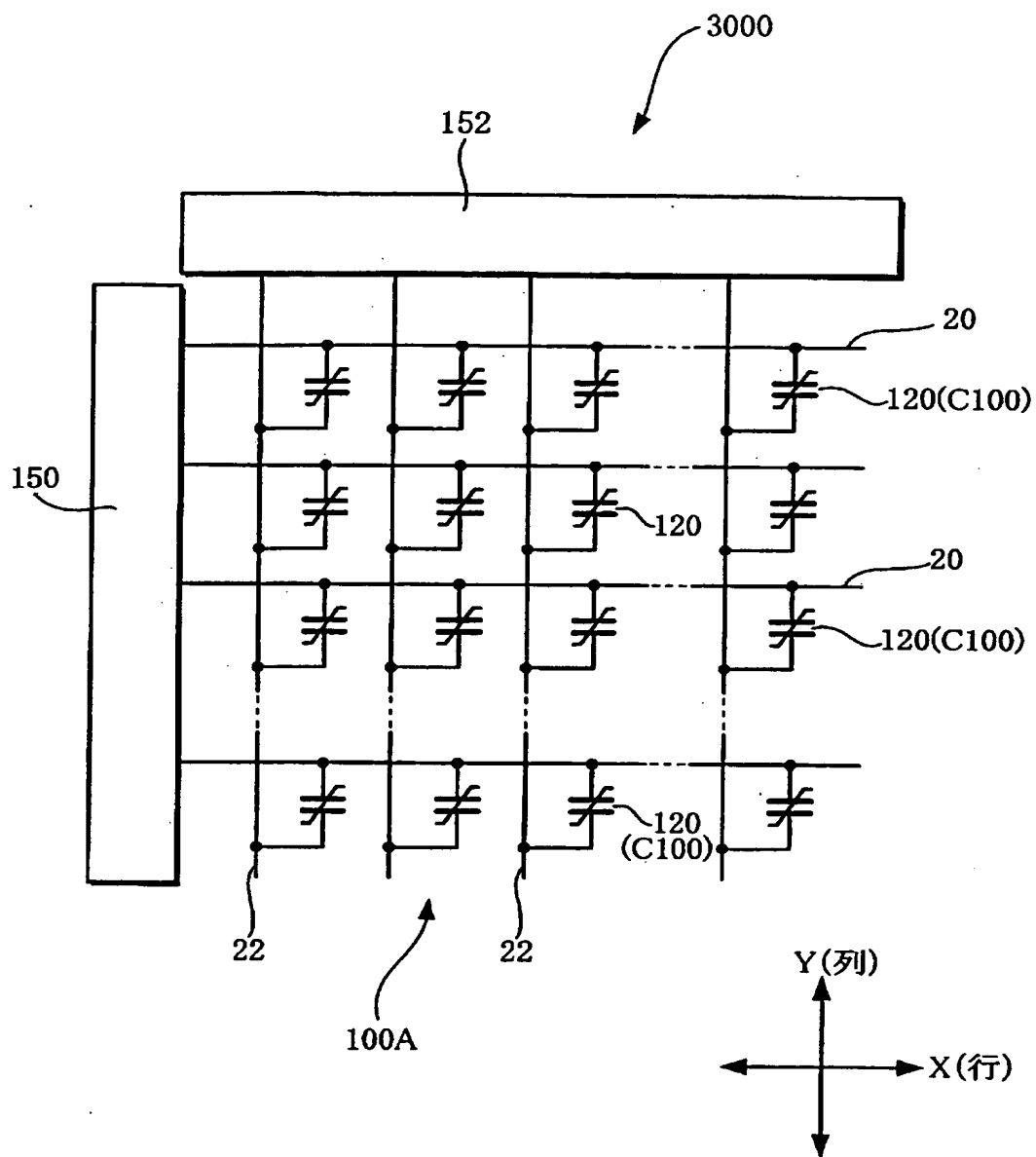




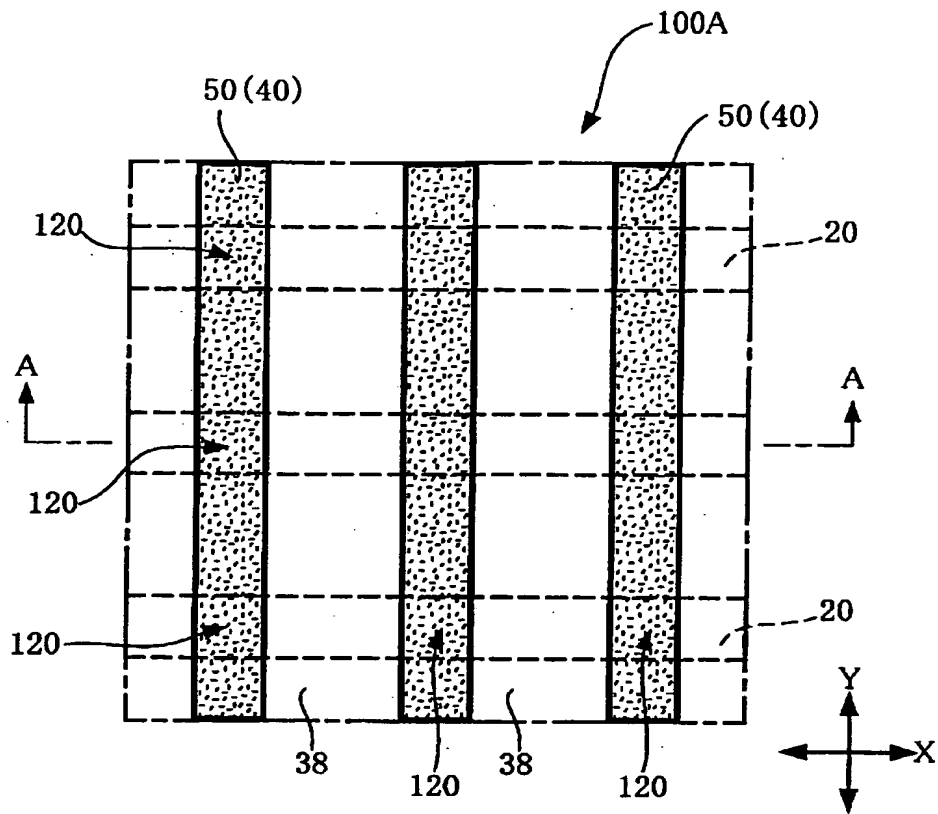
【図 15】



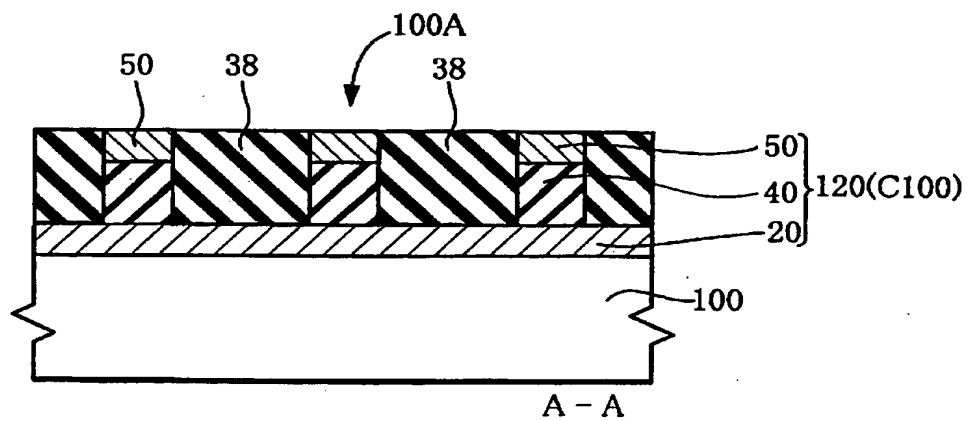
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 角型性が良好なヒステリシス特性を有する強誘電体膜を形成することができる強誘電体材料を提供する。

【解決手段】 本発明の強誘電体材料は、一般式  $ABO_3$  で表される複合酸化物の原料液に、Aサイトの欠損を補うAサイト補償成分と、Bサイトの欠損を補うBサイト補償成分と、を含む。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 1 7 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社